

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-283750  
(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.CI. H05B 33/22  
C09K 11/06  
H05B 33/14

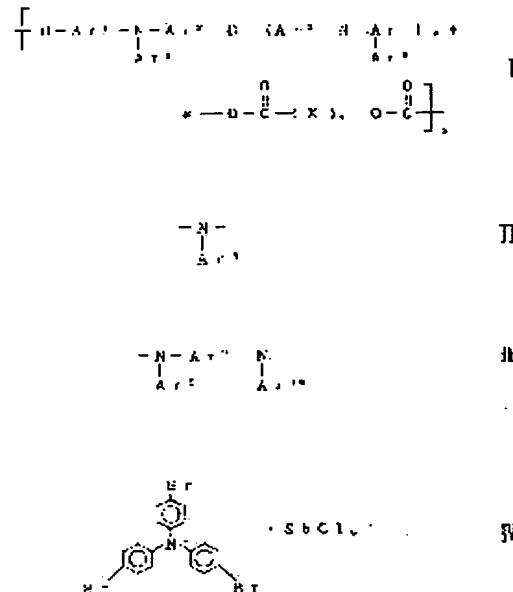
(21)Application number : 10-081511 (71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
(22)Date of filing : 27.03.1998 (72)Inventor : ADACHI CHIHAYA  
TANIGUCHI MORIO  
YAMAMORI ASUKA

## (54) ORGANIC ELETROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To allow an element to have low voltage application, high luminance, a long service life and defect-free quality by containing a polymer having a positive hole transporting unit containing three or more aromatic rings and a dopant capable of oxidizing the positive hole transporting unit in a positive hole injection transporting band.

**SOLUTION:** It is preferable that a polymer is a compound that is expressed by a formula I and has a positive hole transporting unit selected from diamine, triarylamine oligomer, thiophene oligomer, arylenevinylene oligomer and styrylamine and a dopant is metal halide, Lewis acid, organic acid, or salt of arylamine and metal halide or Lewis acid, in particular, a compound expressed by a formula IV. In the formula, Ar1-4 each represent an arylene group of C6-30; Ar5, 6 each represent an alkyl group of C1-30 or the like; G represents a single bond, alkylene group or the like of C5-30,-O- or -S-, or are expressed by formulas II or III (Ar7 represents an arylene group and Ar8-10 each represent an aryl group of C6-30); (p)=0 or 1; (q)=0.1 or 2; X represents a non-conjugate spacer group; and (n) represents an average degree of polymerization.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-283750

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 05 B 33/22  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/14

識別記号

6 8 0

F I  
H 05 B 33/22 D  
C 09 K 11/06 6 8 0  
H 05 B 33/14 A

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平10-81511

(22)出願日 平成10年(1998)3月27日

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年11月28日~11月29日 日本化学会主催の「第16回固体・表面光化学討論会」において文書をもって発表

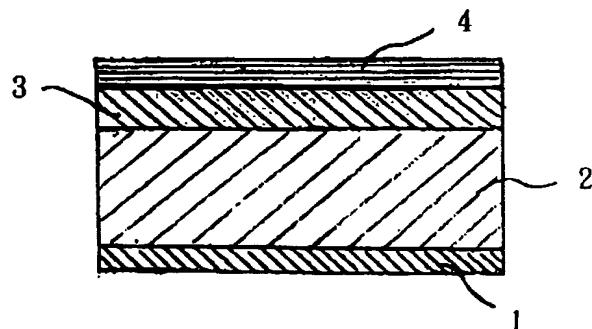
(71)出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
(72)発明者 安達 千波矢  
長野県上田市常田3-15-1  
(72)発明者 谷口 彰雄  
長野県上田市常田3-15-1  
(72)発明者 山盛 明日香  
長野県上田市常田3-15-1  
(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 低電圧化、高輝度化、長寿命化及び無欠陥化を図ることのできる有機EL素子を提供すること。

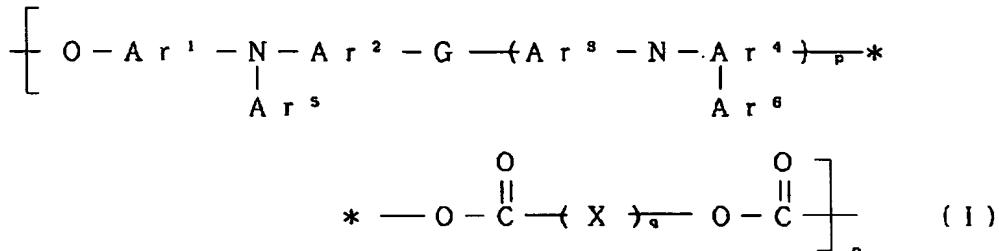
【解決手段】 陽極1と陰極4との間に、陽極側から正孔注入輸送帯2及び発光帯3を順次設けてなる有機EL素子において、上記正孔注入輸送帯2が、芳香族環を3個以上含む正孔輸送単位を有する重合体と、この正孔輸送単位を酸化しうるドーパントとを少なくとも含有する有機EL素子である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極と陰極との間に、陽極側から正孔注入輸送帯及び発光帯を順次設けてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記正孔注入輸送帯が、芳香族環を3個以上含む正孔輸送単位を有する重合体と、この正孔輸送単位を酸化しうるドーパントとを少なくとも含有していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

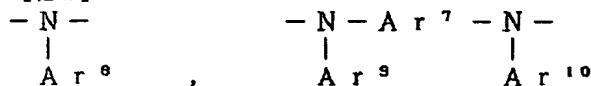
【請求項2】 正孔輸送単位が、ジアミン、トリアリールアミンオリゴマー、チオフェンオリゴマー、アリーレンビニレンオリゴマー及びスチリルアミンの中から選ば



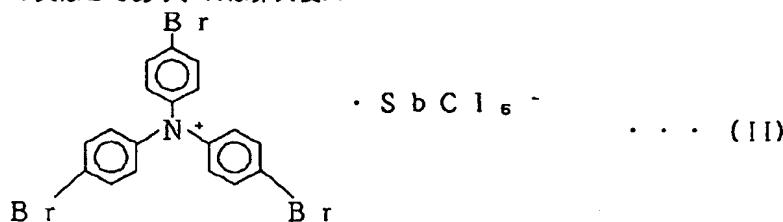
(\*は、ここで連結していることを示す。)

$[A_{r^1} \sim A_{r^4}$  は、独立に置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリーレン基を示す。 $A_{r^5}$  及び $A_{r^6}$ は、それぞれ独立に炭素数1~30のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基を示す。Gは単結合、炭素数5~30のアルキレン基、炭素数5~30のシクロアルキレン基、炭素数6~30のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は

【化2】



( $A_{r^7}$ は炭素数6~30のアリーレン基であり、 $A_{r^8} \sim A_{r^{10}}$ はそれぞれ炭素数6~30のアリール基であり、 $A_{r^7} \sim A_{r^{10}}$ には、上記Gの置換基と同じものが置換されていてもよい。)を示す。また、pは0、1又は2であり、qは0、1又は2であり、Xは非共役スペ



で表される化合物である請求項8記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 発光帯が、正孔輸送層と有機発光層からなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

れた化合物由来の単位である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 正孔輸送単位のイオン化エネルギーが、5.7eV以下である請求項1又は2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 重合体が、正孔輸送単位と非共役系スペーサー基とを含有する共重合体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 重合体が、式(I)

【化1】

ーサー基を示す。なお、nは平均重合度を示す。】で表されるカーボネート系共重合体である請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 重合体が、正孔輸送単位と電子輸送単位とを含有する共重合体である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 重合体のエネルギー分散が、0.2eV以下である請求項1、4、5又は6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 ドーパントが、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸及びアリールアミンとハロゲン化金属又はルイス酸との塩の中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 ドーパントが、式(II)

【化3】

【請求項11】 正孔注入輸送帯が導電性を有し、正孔キャリヤーを保有することにより、陽極と正孔注入輸送帯とのエネルギーバリアの大きさを低減してなる請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、低電圧化、高輝度化、長寿命化及び無欠陥化を図ることのできる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。このEL素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機EL素子と有機化合物を用いてなる有機EL素子とがあり、このうち、特に有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くし上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子として研究開発がなされている。この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知らされている。ところで、正孔注入層の材料としては、従来有機低分子化合物やオリゴマーが用いられてきたが、これらは耐熱性が低く、その改良が求められていた。また、ポリマーを用い、耐熱性を改良することも試みられたが、この場合、正孔移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以下であり、正孔注入層の抵抗が問題となっていた。さらに、ポリマーと有機低分子化合物との混合物を用いることも試みられたが、この場合も、正孔注入層は導電性が $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であり、やはりその抵抗が問題となっていた。

【0003】一方、国際公開95/24056号には、正孔注入層に、全共役系のポリマーを用いた有機EL素子が開示されている。この全共役系のポリマーは、ポリアニリン、ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェンなどである。また、同様な構成の素子として、陽極上にポリアニリン層を設け、さらに、その上に、発光層及び陰極を順次形成したものが開示されている（国際公開97/32452号）。これらの素子においては、印加電圧を低くすることができ、効率の向上を図ることができるが、以下に示す問題点があった。

(1) 正孔注入層の材料が全共役系のポリマーであるため、強い有色を示し、透明性に劣ることから、膜厚を250nm以上厚くすると、光線透過率が30%以上損失する。したがって、正孔注入層を厚くすることができないので、陽極に存在する突起や陽極端を充分に被覆することができず、素子発光面に欠陥が生じやすい上、リーケや短絡などが生じやすく、またXYマトリックス型の表示素子にした場合、クロストーク欠陥が生じやすかつた。

【0004】(2) 全共役系のポリマーは、実際には様々な伝導ユニットの集合体であって、共役系の有効長が分散しており、これは正孔を輸送する単位のエネルギーレベルが分散することを意味し、したがって、正孔をトラップする単位を本質的に回避できなかった。このため、正孔移動能力である正孔移動度は $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以下と低い。このため、全共役系ポリマーを正孔注入層に用いた場合、正孔注入層の抵抗が問題となる。特に、高輝度パルス光の出射が必要な場合には、瞬間に $10 \text{ mA} / \text{cm}^2 \sim 1 \text{ A} / \text{cm}^2$ 、場合によっては $1 \text{ kA} / \text{cm}^2$ までのパルス電流を通電する必要がある。しかしながら、正孔移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以下であると、抵抗により正孔注入層において電圧降下が生じ、素子が高電圧化するという問題があった。この原因は、いわゆる空間制限電流現象によるものであり、これを回避するには、正孔移動度を向上させることが必要であるが、全共役系のポリマーでは、上記のような本質的な問題があった。他方、米国特許第3,995,299号明細書では、正孔注入帯域として、強い電子吸引性物質を含有する非晶性ポリマーの利用が開示されている。しかしながら、開示されている非晶性ポリマーは、ポリビニルカルバゾールに限られており、このものは、側鎖として保有する芳香環が2つであり、π共役系が広がっていない。これは正孔輸送単位同士のπ電子雲の重なりが小さいことを意味し、正孔移動度が低く、上記全共役系ポリマーと同様の問題があった。さらに、π共役系が広がっていないため、イオン化エネルギーが $5.8 \text{ eV}$ と大きくて酸化されにくく、導電性が $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下と小さいことや、陽極より正孔が注入されにくいなどの問題があり、その改良が求められていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、低電圧化、高輝度化、長寿命化及び無欠陥化を図ることのできる有機EL素子を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の優れた性能を有する有機EL素子を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、陽極と陰極との間に、陽極側から正孔注入輸送帯及び発光帯を順次設けてなる有機EL素子において、該正孔注入輸送帯として、特定の構造の正孔輸送単位を有する重合体と、この正孔輸送単位を酸化しうるドーパントとを含有するものを用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、陽極と陰極との間に、陽極側から正孔注入輸送帯及び発光帯を順次設けてなる有機EL素子において、上記正孔注入輸送帯が、芳香族環を3個以上含む正孔輸送単位を有する重合体と、この正孔輸送単位を酸化しうるド

一パートとを少なくとも含有していることを特徴とする有機EL素子を提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、陽極側から正孔注入輸送帯及び発光帯が順次設けられてなる構造を有するものである。上記正孔注入輸送帯に、ドーパントと共に用いられる重合体は、芳香族環を3個以上含む正孔輸送単位を含有するものであって、この正孔輸送単位が独立していることにより、エネルギーレベルの分散が小さく、正孔移動度が大きい効果がある。例えば電界強度 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$  V/cm<sup>2</sup>・秒において、 $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V・秒程度の正孔移動度の実現が可能である。さらに、該正孔注入輸送帯には、上記正孔輸送単位を酸化しうるドーパントを含有していることから、(1) 正孔輸送単位の一部分が酸化されて正孔が発生し、正孔注入輸送帯の導電率が $10^{-10}$  S·cm<sup>-1</sup>~ $10^3$  S·cm<sup>-1</sup>程度に向上する、

(2) 酸化された正孔輸送単位により、π電子雲の重なりが大きくなつて、正孔移動度がドーピング前に比べてさらに向上する、などの効果が発揮される。

【0008】上記(1)の効果により、陽極と正孔注入輸送帯の間のエネルギーバリアが低減し、良好な正孔の注入をもたらすことができる。従来、ドーパントを含有しない正孔注入輸送帯が用いられてきたが、式

$$\Delta E = I_p - W_F$$

(ただし、 $I_p$  は正孔注入輸送帯のイオン化エネルギーであり、 $W_F$  は陽極の仕事関数である。) で表されるエネルギーバリア ( $\Delta E$ ) は $0.2 \text{ eV} \sim 0.8 \text{ eV}$ 程度であった。この $\Delta E$ を超えて正孔を注入するためには、界面に強い電界が必要となり、素子の高電圧化を引き起こしていた。これに対し、本発明においては、正孔注入輸送帯に正孔が生じて導電性となるため、 $\Delta E$ は、有効的には $0.1 \text{ eV}$ 以下にまで低減され、激的な正孔注入増大の効果が得られる。この原因はとしては、正孔注入輸送帯より、正孔キャリヤーが陽極に移動して高電界が自動的に生じ、エネルギーバリアが低減するためと考えられる。すなわち、本発明においては、正孔キャリヤーは陽極に移動し、負帯電したドーパントが界面に残り、その結果電気二重層ポテンシャルが界面に発生し、 $\Delta E$ は、このポテンシャル分低減するものと考えられる。なお、このことは $I_p$  自身が変化することを意味するものではない。上記のように電荷移動によってエネルギーバリアが低減すると考えられる。

【0009】さらに、従来技術においては、このような正孔注入制限の他に、パルク制限の要素として、空間制限電流が問題となっていた。この空間制限電流は、関係式

$$I = 9 / 8 \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \mu \cdot V^2 / d^3$$

(ただし、 $\varepsilon$  は比誘電率、 $\varepsilon_0$  真空誘電率、 $\mu$  は正孔移動度、 $d$  は正孔注入輸送帯の膜厚、 $V$  は正孔注入輸送帯

に印加される電圧である。) で表され、素子に最大限流しうる正孔による電流  $I$  で示される。ここで、 $\mu = 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V・秒、 $\varepsilon = 3.0$  と平均的な値を考えると、 $d = 200 \text{ nm}$  の場合には、 $I = 1.5 \times 10^2$  mA/cm<sup>2</sup> を流すには、10Vの電圧を正孔注入輸送帯に印加する必要があり、さらに、 $d = 400 \text{ nm}$  の場合には、10Vの $8^{1/2}$ 倍の電圧を印加することが必要である。したがって、正孔移動度が $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V・秒と比較的良好な正孔注入輸送帯を用いても、従来技術では、大きな印加電圧が必要であった。このことは、パルス的に、 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  以上の電流を注入する際に大きな問題となっていた。さらに、膜厚の厚い正孔注入輸送帯を用いる場合には、より大きな電圧印加を必要とし、その結果消費電力の増大を招いていた。

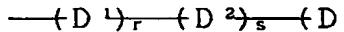
## 【0010】これに対し、本発明においては、前記

(2) の効果により、移動度を改善する効果と共に、電圧を減少する効果がある。さらに(1)の導電性の効果により、空間制限電流の効果を緩和することもでき、印加電圧を減少でき、これにより正孔注入輸送帯の厚膜化が可能となる。例えば、国際公開95/24056号では、実施例1において、上記したように厚膜化できないため、 $120 \sim 150 \text{ nm}$  の厚さの正孔注入輸送帯を用いている。その結果、陽極の凹凸や突起などを充分に被覆できず、素子の欠陥が回避しがたく、表示装置に欠陥が生じやすかった。これに対し、本発明では、正孔注入輸送帯を、好ましくは $200 \text{ nm}$ 以上、より好ましくは $400 \text{ nm}$ 以上に厚膜化できるため、上記のような素子の欠陥を回避することが可能となった。

【0011】本発明の有機EL素子において、正孔注入輸送帯に用いる重合体は、芳香族環を3個以上含む正孔輸送単位を有するものであつて、この正孔輸送単位は、一種導入されてもよく、2~3種導入されていてもよいが、正孔輸送単位間は共役系で連結されてはいない。また、この正孔輸送単位は、極めてエネルギー分散の小さいもの、好ましくはエネルギー分散が $0.2 \text{ eV}$ 以下のものであり、共役系で連結した場合には、共役系高分子化合物となり、エネルギー分散が大きくなり、その結果、トラップが発生し、正孔移動度の低下をもたらす。すなわち、本発明で用いる重合体は、従来用いられてきた全共役系ポリマーとは、全く異なるものである。この正孔輸送単位は、正孔伝達性の化合物構造を有する基のことであつて、このような正孔伝達性の化合物構造を有する基であれば、特に制限はなく、様々なものを導入することができる。この正孔輸送単位としては、例えばジアミン、トリアリールアミンオリゴマー、チオフェンオリゴマー、アリーレンビニレンオリゴマー及びスチリルアミンの中から選ばれた化合物由來の単位が好ましく挙げられる。

【0012】正孔伝達を良好に行うためには、上記正孔輸送単位は、たがいに共役系で連結されていてはなら

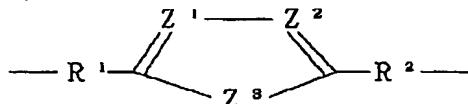
ず、電気的に独立でなくてはならない。本発明においては、この正孔輸送単位の好ましいイオン化エネルギーは5.7eV以下である。イオン化エネルギーが5.7eV以下であれば、正孔輸送単位は、併用されるドーパントによって容易に酸化されるとともに、この重合体を用いた正孔注入輸送帯に、陽極により正孔を容易に注入することができる。ここで、正孔を容易に注入することができるとは、 $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ の電界下、 $20 \text{ mA/cm}^2$ 以上の電流を注入しうることを意味している。このことは、陽極／正孔注入輸送帯／発光帯／陰極の構成の試験素子により、容易に判定することができる。本発明の素子において、正孔注入輸送帯に用いられる重合体の好ましいものは、正孔輸送単位が、非共役系スペーサー基



【0015】で表される基を挙げることができる。一般式(III)において、 $r$ 、 $s$ 及び $t$ は0又は1以上の整数であるが、その合計は1以上である。 $D^1$ 及び $D^3$ は、それぞれ独立にエーテル基、カーボネート基、エステル基、アミド基、ウレタン基、炭素数1～30のアルキレン基、炭素数5～30のシクロアルキレン基、炭素数1



【0017】( $u$ は0又は1以上の整数である。)で表される基である。ここで、 $A_r$ 及び $A_{r'}$ は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の炭素数6～30のアリーレン基である。この置換基としては、炭素数6～24のアリール基、炭素数1～24のアルキル基、炭素数7～24のアラルキル基、炭素数6～24のアリールオキシ基、炭素数1～24のアルコキシ基、アルキル基の炭素数が1～24のモノ又はジアルキルアミノ基、アリール基の炭素数が6～24のモノ又はジアリールアミノ基、アルキルアリール基の炭素数が7～24のモノ又はジアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。Eは炭素数1～30のアルキレン基、炭素数5～30のシクロアル



【0019】で表されるオキサゾール、オキサジアゾール又はその類似誘導体由来の二価の基が挙げられる。ここで、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数6～30のアリーレン基又は炭素数1～30のアルキレン基であり、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、それぞれ独立に $-CR^3-$ 又は $-N=$ 、 $Z^3$ は $-O-$ 、 $-NR^4-$ 又は $-SiR^5R^6-$ である。 $R^3$ ～ $R^6$ は、それぞれ炭素数6～30のアリール基又は炭素数1～30のアルキル基である。また、

で連結され、正孔輸送単位同士の共役は無視しうるものである。これにより、共役鎖長が分散をもち、その結果正孔トラップが生じ、正孔移動度が減少するのを阻止することができる。

【0013】この非共役系スペーサー基としては、正孔を輸送することに関しては不活性であるものが好ましく、このような非共役系スペーサー基の例としては、エステル基、エーテル基、カーボネート基、ウレタン基、アミド基、スルホン基、ケトン基などを好ましく挙げることができる。まら、別の非共役系スペーサー基としては、例えば、一般式(III)

【0014】

【化4】

··· (III)

~30のハロゲン化アルキレン基又は炭素数7～30のアリール置換アルキレン基を示す。一方、 $D^2$ は、上記 $D^1$ 、 $D^3$ として例示した基以外に、一般式(IV)

【0016】

【化5】

··· (IV)

キレン基、炭素数1～30のハロゲン化アルキレン基又は炭素数7～30のアリール置換アルキレン基である。さらに、該重合体における非共役系スペーサー基は、電子輸送単位からなるものであってもよい。この際、非共役とは、正孔輸送単位を分散する正孔輸送に不活性な単位であり、非共役系スペーサー基として、好ましい電子輸送単位としては、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリレン誘導体由来の二価の基を挙げることができる。具体的には、一般式(V)

【0018】

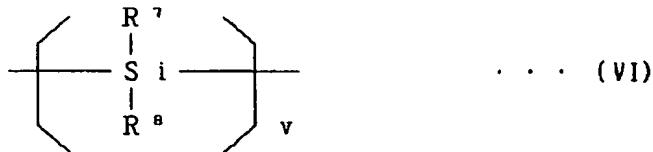
【化6】

··· (V)

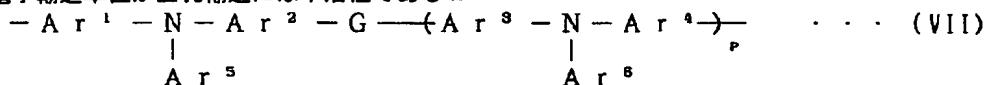
この非共役系スペーサー基は、 $\sigma$ 共役系スペーサー基をも包含する。正孔輸送単位が $\sigma$ 共役系で連結されたとしても、その個々の独立性は失わずに、独立の単位として機能するからである。好ましい $\sigma$ 共役系スペーサー基としては、S i結合のスペーサー基、具体的に一般式(VI)

【0020】

【化7】



【0021】(vは1以上の整数である。)で表される基を挙げることができる。一般式(VI)において、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に炭素数1~30のアルキル基又は置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基である。アリール基の置換基としては、炭素数1~24のアルキル基又はアルコキシ基が挙げられる。本発明の素子において、正孔注入輸送帯に用いられる重合体としては、例えば正孔輸送単位と非共役系スペーサー基とを含有する共重合体及び正孔輸送単位と電子輸送単位とを含有する共重合体を、特に好ましく挙げができる。また、電子輸送単位が正孔輸送には不活性であるこ



【0023】で表される繰り返し単位を有し、かつこの単位、又はこの単位と電子輸送単位が、エステル、エーテル、カーボネート、ウレタン、アミド、サルホン又はケトン基などを介して連結されたポリマー又はコポリマー、さらには上記一般式(VII)で表される単位と前記一般式(VI)で表されるσ共役系スペーサー基を互い違いに連結したコポリマーが挙げられる。一般式(VII)において、Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリーレン基を示す。Ar<sup>5</sup>及びAr<sup>6</sup>は、それぞれ独立に炭素数1~30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6~30のアリール基を示す。ここで、アリーレン基及びアリール基の置換基としては、炭素数1~24のアルキル基又はアルコキシ基が挙げられる。一方、Gは単結合、炭素数5~30のアルキレン基、炭素数5~30のシクロアルキレン基、炭素数6~30のアリーレン基、-O-, -S-又は

【0024】

【化9】

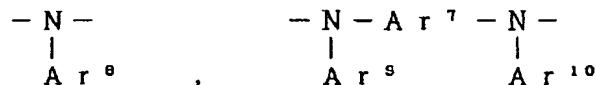
とを利用し、これを非共役系スペーサー基として用いた共重合体も好ましく挙げができる。さらに、正孔輸送単位とσ共役系スペーサー基を含有する共重合体も挙げができる。このような重合体の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

(1) ジアミン又はトリアリールアミノリゴマー由來の単位を、正孔輸送単位として含む重合体

例えば、一般式(VIII)

【0022】

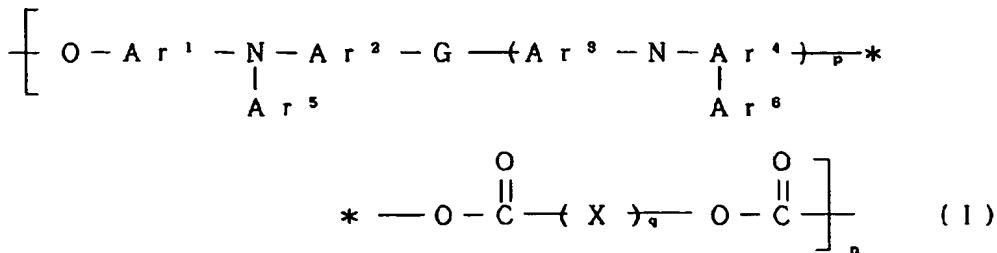
【化8】



【0025】で示される基である。このGは置換基を有していてもよく、置換基としては、炭素数1~24のアルキル基、炭素数6~24のアリール基、炭素数7~24のアラルキル基、炭素数1~24のアルコキシ基、炭素数6~24のアリールオキシ基、アルキル基の炭素数が1~24のモノ若しくはジアルキルアミノ基、アリール基の炭素数が6~24のモノ若しくはジアリールアミノ基、アルキルアリール基の炭素数が7~24のモノ若しくはジアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。Ar<sup>7</sup>は炭素数6~30のアリーレン基、Ar<sup>8</sup>~Ar<sup>10</sup>は、それぞれ炭素数6~30のアリール基であり、Ar<sup>7</sup>~Ar<sup>10</sup>には、上記Gの置換基と同じものが置換されていてもよい。pは0、1又は2である。このような重合体としては、例えば式(I)

【0026】

【化10】



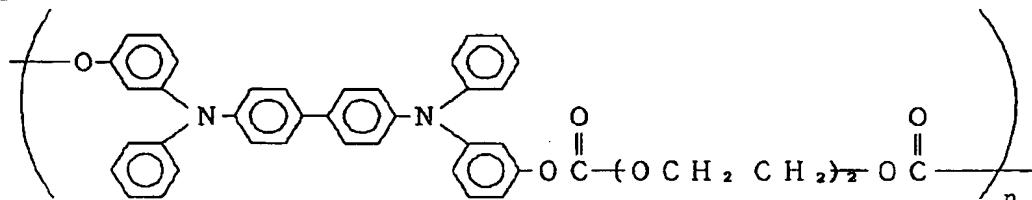
(\*は、ここで連結していることを示す。)

【0027】 $[A_{r^1} \sim A_{r^6}$  及び G は前記と同じである。また、p は 0, 1 又は 2 であり、q は 0, 1 又は 2 であり、X は非共役スペーサー基を示す。なお、n は平均重合度を示す。] で表されるカーボネート系共重合体

を好適なものとして挙げることができる。特に好ましいカーボネート系共重合体としては、下式

【0028】

【化11】



【0029】(分子量については、例えば  $M_n = 200$  00,  $M_w = 70000$  である。) で表されるカーボネート系共重合体を挙げることができる。

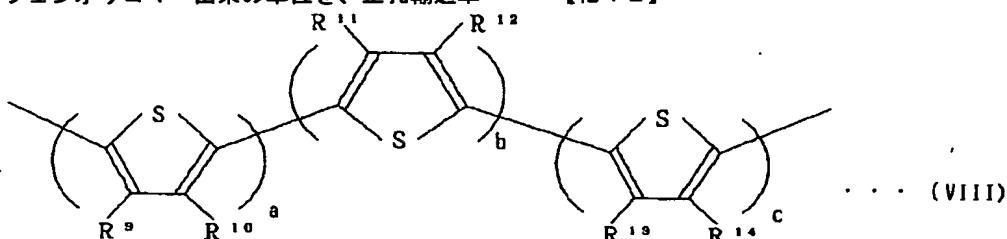
(2) チオフェンオリゴマー由来の単位を、正孔輸送単

位として含む重合体

例えば、一般式 (VIII)

【0030】

【化12】



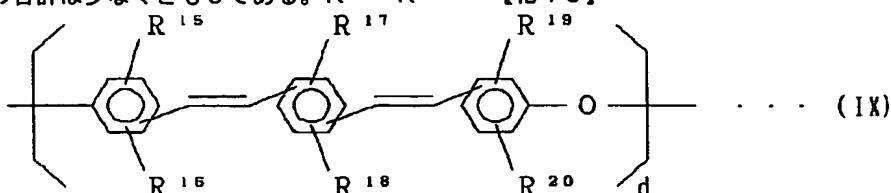
14は、それぞれ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1 ~ 15 のアルキル基又はアルコキシ基であるが、R9 と R10、R11 と R12 及び R13 と R14 のそれぞれにおいて、いずれか一方は水素原子ではない。

(3) アリーレンビニレンオリゴマー由来の単位を、正孔輸送単位として含む重合体

例えば、一般式 (IX)

【0032】

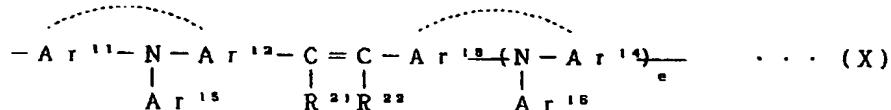
【化13】



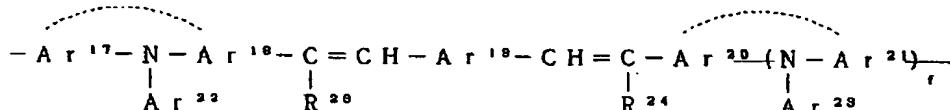
トン基などを介して連結されたポリマー又はコポリマー、さらには、上記一般式 (IX) で表される単位と前記一般式 (VI) で表される  $\sigma$  共役系スペーサー基を互い違

【0033】で表される繰返し単位を有し、かつこの単位、又はこの単位と電子輸送単位がエステル、エーテル、カーボネート、ウレタン、アミド、サルホン又はケ

いに連結したコポリマーが挙げられる。一般式(I X)において、R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～24のアルール基、炭素数7～24のアラルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～24のアリールオキシ基、炭素数1～30のアルキルチオ基、アルキル基の炭素数が1～30のモノ若しくはジアルキルアミノ基、炭素数6～24のアリールチオ基、アリール基の炭



【〇〇三五】で表される繰返し単位を有し、かつこの単位、又はこの単位と電子輸送単位がエステル、エーテル、カーボネート、ウレタン、アミド、サルホン又はケトン基などを介して連結されたポリマー又はコポリマー一、さらには、上記一般式(X)で表される単位と前記一般式(VI)で表される○共役系スペーサー基を互い違いに連結したコポリマーが挙げられる。一般式(X)において、A<sub>r</sub>11～A<sub>r</sub>14は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の炭素数6～30のアリーレン基を示す。A<sub>r</sub>15及びA<sub>r</sub>16は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の



【0037】で表される繰返し単位を有し、かつこの単位、又はこの単位と電子輸送単位がエステル、エーテル、カーボネート、ウレタン、アミド、サルホン又はケトン基などを介して連結されたポリマー又はコポリマー、さらには、上記一般式(XI)で表される単位と前記一般式(VI)で表される $\sigma$ 共役系スペーサー基を互い違いに連結したコポリマーが挙げられる。一般式(XI)において、Ar17～Ar21は、前記一般式(X)のAr11～Ar14と同じであり、Ar22及びAr23は、一般式(X)のAr15及びAr16と同じである。また、R23及びR24は、一般式(X)のR21及びR22と同じである。fは0又は1であり、破線は単結合又は炭素数1～6のアルキレン基で結合してもよいことを示す。本発明においては、これらの重合体は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】本発明の有機EL素子において、正孔注入輸送帯に、前記重合体とともに用いられるドーパントは該重合体に含まれる正孔輸送単位を酸化し、それにより、正孔注入輸送帯に導電性を付与する作用を有するものである。この導電性としては、導電率が、好ましくは $10^{-10} \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲にあり、また、正孔注入輸送帯に生じる正孔濃度としては、 $10^{12} \sim 10^2$

素数が6～24のモノ若しくはジアリールアミノ基、二  
トロ基又はシアノ基を示す。dは1～500の整数であ  
る。

(4) スチリルアミン由来の単位を、正孔輸送単位として含む重合体

例えば、一般式 (X)

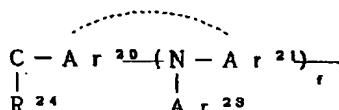
[0034]

【化 1 4】

炭素数6～30のアリール基を示す。R21及びR22は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～30のアルキル基又は置換若しくは無置換の炭素数6～30のアリール基を示す。ここで、アリーレン基及びアリール基の置換基としては、炭素数1～24のアルキル基又はアルコキシ基が挙げられる。eは0又は1である。また、破線は、単結合又は炭素数1～6のアルキレン基で結合してもよいことを示す。また、一般式(XI)

[0036]

【化 15】



(x1)

$\text{cm}^{-3}$ であるのが好ましい。本発明においては、正孔注入輸送帯における該ドーパントの濃度としては、 $10^{-3}$ ～ $70$ モル%の範囲が好ましい。このドーパントとしては、酸化剤が好ましく用いられ、特にハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸及びアリールアミンとハロゲン化金属又はルイス酸との塩が好適である。上記ハロゲン化金属やルイス酸の好ましい例としては、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{BF}_3$ などが挙げられる。また、有機酸としては、例えば一般式 (XII)

[0039]

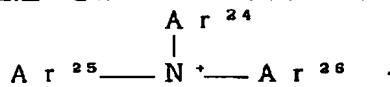
【化 16】



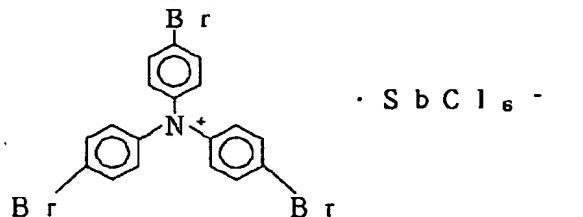
• • (XII)

【〇〇四〇】で表される化合物が挙げられる。一般式(XII)において、Aはスルホン酸基、リン酸基、ホウ酸基、カルボン酸基などの酸基である。Rは炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルケニル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルカリール基、アラルキル基、さらには、ピリジル

基、キノリル基、フラニル基、ピロリル基、チエニル基などの複素環式基又はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、エポキシ基である。mは0~5の整数であり、mが2以上の場合、複数のRはたがいに同一でも異なっていてもよい。さらに、この有機酸の別の例としては、ポリマー酸がある。このポリマー酸は重合体中に、上記一般式(XII)における酸基Aを有するものであり、このよ



【0042】で表される塩を挙げることができる。一般式(XIII)において、Lはハロゲン化金属又はルイス酸であり、例えばSbCl<sub>5</sub>、BF<sub>3</sub>、AsF<sub>5</sub>、AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>などが挙げられる。X<sup>-</sup>は好ましくはハロゲンイオンである。Ar<sup>24</sup>~Ar<sup>26</sup>は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の炭素数5~30の芳香族基又は複素環式基である。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~24のアルキル基、炭素数6~24のアリール基、炭素数7~24



【0044】で表される化合物を挙げることができる。本発明においては、上記ドーパントは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明の有機EL素子においては、前記重合体とドーパントを含む正孔注入輸送層の膜厚としては、200nm以上が好ましく、特に400~2000nmの範囲が好適である。また、この正孔注入輸送層の形成方法としては特に制限はなく、従来公知の様々な方法を用いることができるが、スピンドルコート法により形成させるのが有利である。本発明の有機EL素子は、陽極と陰極との間に、陽極側から、前記の重合体とドーパントとを少なくとも含有する正孔注入輸送層及び発光層を順次設けたものであって、素子の低電圧化、高輝度化、長寿命化及び無欠陥化を実現しうるものである。

【0045】図1は、本発明の有機EL素子の一例の構成を示す断面図であって、陽極1上に、正孔注入輸送層2、発光層3及び陰極4が順次積層された構造を示す。前記発光層は、有機発光層を必須とし、必要に応じ、正孔輸送層及び電子注入層を設けることができる。すなわち、発光層の構成としては、例えば陽極側から陰極側にかけて、

- (1) 有機正孔輸送層／有機発光層
- (2) 有機発光層／電子注入層

うなものとしては、例えばスルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエチレン、スルホン化ポリカーボネートなどが挙げられる。またアクリル酸ポリマーも用いることができる。さらに、アリールアミンとハロゲン化金属又はルイス酸との塩としては、例えば一般式(XIII)

【0041】

【化17】

L X -

... (XIII)

のアラルキル基、炭素数1~24のアルコキシ基、炭素数6~24のアリールオキシ基、アルキル基の炭素数が1~24のモノ又はジアルキルアミノ基、アリール基の炭素数が6~24のモノ若しくはジアリールアミノ基などが挙げられる。このドーパントの好ましいものとしては、式(II)

【0043】

【化18】

... (II)

(3) 無機正孔輸送層／有機発光層

(4) 有機正孔輸送層／有機発光層／有機電子注入層などがある。

【0046】本発明においては、特に、有機、無機を問わず、正孔輸送層を、有機発光層と正孔注入輸送層との間に設けるのが好ましい。この正孔輸送層の役割としては、(1)発光層で再結合により形成される励起状態が、正孔注入輸送層に接触し、消光するのを防止する、(2)電子が発光層より正孔注入輸送層に抜けるのを阻止し、再結合効率を高めることなどが挙げられる。有機正孔輸送層の材料としては、特に制限はなく、従来、有機EL素子において、有機正孔輸送層に用いられている公知の様々な材料の中から、状況に応じて、適宜選択して用いることができる。このような材料としては、好ましくはジアミン化合物、トリアリールアミン化合物、トリアリールアミンオリゴマー、トリアリールアミンデンドリマーなどが挙げられる。なお、この有機正孔輸送層には、酸化ドーパントを0.2重量%以下の割合で含有させるのが好ましい。一方、無機正孔輸送層の材料としては、特に制限はなく、従来、有機EL素子において、無機正孔輸送層に用いられている公知の様々な材料の中から、状況に応じて適宜選択して使用することができる。このような材料としては、例えば透明な無機酸化物、無

機炭化物、無機塗化物、具体的には $\alpha$ -C、 $\alpha$ -Si、 $\alpha$ -SiN、 $\alpha$ -SiONなどがあげられる。また別の好ましい例としては、RuO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>、VO<sub>x</sub>( $1 < x < 2$ )などが挙げられる。

【0047】この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。本発明の有機EL素子における有機発光層は、(1)電界印加時に、陽極から正孔注入層輸送帯を介して正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあるが、また、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があるが、どちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。この有機発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限ではなく、従来有機EL素子における有機発光材料として公知のものを用いることができる。このような有機発光材料としては、具体的には所望の色調により、次の化合物が挙げられる。

【0048】まず、紫外領域ないし紫色領域の発光を得る場合には、パラーポリフェニレン系のものが好ましい。このパラーポリフェニレン系化合物のフェニル基又はフェニレン基には、アルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボキシル基、アルコキカルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの置換基が1個又は2個以上導入されていてもよい。このようなパラーポリフェニレン系化合物の例としては、p-クオーターフェニル；3, 5, 3', 5' -テトラ-*t*-ブチル-p-クインクフェニル；3, 5, 3', 5' -テトラ-*t*-ブチル-p-セキシフェニルなどが挙げられる。次に、青色ないし緑色の発光を得るには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を挙げることができる。また、芳香族ジメチリデン系化合物(欧洲特許第388768号明細書、特開平3-231970号公報に開示のもの)も好ましく用いることができる。この芳香族ジメチリデン系化合物の例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン；4, 4' -ビフェニレンジメチリデン；2, 5-キシリレンジメチリデン；2, 6-ナフチレンジメチリデン；1, 4-*p*-テレフェニレンジメチリデン；4, 4' -ビス

(2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル)ビフェニル(DTPVBi)；4, 4' -ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)など及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0049】さらに、特開平5-258862号公報などに記載されている一般式(XIV)

(J-Q)2-A1-O-Z ··· (XIV)

(式中、Zはベンゼン環を含む炭素数6~24の炭化水素基、O-Zはフェノラート配位子、Qは置換8-キノリノラート配位子を示し、Jはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を示す。)で表される化合物も挙げができる。この化合物の例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)などが挙げられる。その他、高効率の青色と緑色の混合発光を得るために、ホストである上記発光材料にドーパントを加えたもの(特開平6-9953号公報など)を挙げることができる。該ドーパントとしては、例えば青色領域ないし緑色領域の蛍光色素、具体的にはクマリン系あるいは上記のホストとして用いられるものと同様な蛍光色素などが挙げられる。特に、ホストとしてジスチリルアリーレン骨格の発光材料、好ましくはDPVBiと、ドーパントとしてジフェニルアミノビニルアリーレン骨格を有するもの、好ましくは4, 4' -ビス[4-(N, N-ジフェニルアミノ)スチリル]ベンゼン(DPAVB)との組合せを好ましく挙げることができる。

【0050】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜

(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの接着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンドルコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm~5μmの範囲である。

【0051】また、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の無機や有機の化合物の中から任意のものを選択して用いること

ができる。この電子注入層に用いられる材料（以下、電子注入材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用いることが分かった。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【0052】また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5,7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5,7-ジプロモ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子注入材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができるし、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0053】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンドル法、キャスト法、LBD法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。本発明の有機EL素子においては、基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えばガラスや透明プラスチックからなるものが用いられる。この有機EL素子における陽極は、素子中に正孔を注入するための電極であり、この陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、Cu

I、ITO（インジウムチンオキシド）、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。この陽極は、例えばこれらの電極物質を真空蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。

【0054】さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。一方、陰極は、素子中に電子を注入するための電極であり、この陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀合金、アルミニウム－リチウム合金、Al／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極は、例えばこれらの電極物質を真空蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また電極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲で選ばれる。

【0055】次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な例を説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に例えれば正孔注入輸送帯、正孔輸送層、有機発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、スピンドル法、キャスト法、蒸着法などがあるが、正孔注入輸送帯はスピンドル法で形成するのがよく、その他は、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400°C、真空中10<sup>-6</sup>～10<sup>-3</sup>Pa、蒸着速度0.01～50nm／秒、基板温度50～300°C、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

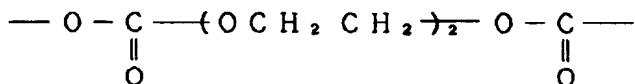
【0056】これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、10nm～1μm、好ましくは50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えれば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、作製することも可能である。このようにして得られた有機

EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧3~40V程度を印加すると、青色発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

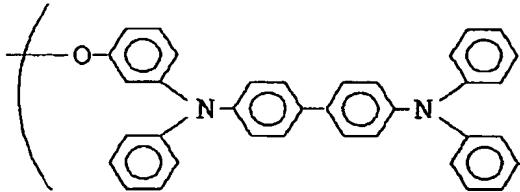
## 【0057】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

## 実施例1



【0061】で表される基を選び、特開平5-2327  
27号公報に記載されている方法に従って、式(I)



【0063】( $M_n = 20000$ ,  $M_w = 70000$ である。)で表される重合体〔イオン化エネルギー5.5eV、光電子分光装置（理研計器AC-1）で測定〕を製造した。次に、厚さ150nmのITO膜を設けたガラス基板を用意し、プラズマ洗浄機（サムコインターナショナル社製、BP1）を用い、酸素プラズマにて30秒間洗浄した。次いで、この洗浄したITO基板上に、上記重合体50mgとトリス（4-ブロモフェニル）アンモニウムヘキサクロロアンチモネート（TBAHA）5mgとをジクロロメタン1ミリリットルに溶解した溶液を、回転数1000rpmでスピンドルコートしたのち、80°Cで1時間加熱し、溶媒を除去することにより、膜厚650nm（触針膜厚計にて測定）の正孔注入輸送帯を形成した。

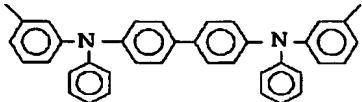
【0064】次に、この正孔注入輸送帶上に、発光層の材料としてトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq）を50nmの厚さに真空蒸着したのち、マグネシウム・銀合金陰極を200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子を作製した。この素子のITO電極を陽極とし、マグネシウム・銀合金電極を陰極として、直流7Vを印加して、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第1表に示す。また、有機EL素子は、ディスプレイや、レーザーに利用する場合には、高電流注入が必要となる。したがって、250mA/cm<sup>2</sup>の電流注入に必要な電圧を測定した。その結果を第2表に示す。

## 実施例2

まず、正孔輸送単位として、式

## 【0058】

## 【化19】



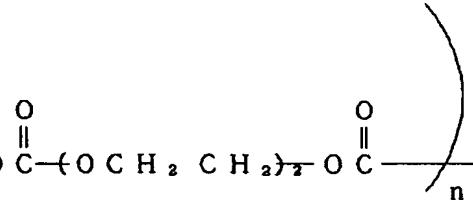
【0059】で表されるジアミン構造を、非共役系スペーサー基として、式

## 【0060】

## 【化20】

## 【0062】

## 【化21】



実施例1において、TBAHAの使用量を10mgに変更した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第1表に示す。また、250mA/cm<sup>2</sup>の電流注入に必要な電圧を測定した。その結果を第2表に示す。

## 【0065】実施例3

実施例1において、TBAHAの使用量を0.5mgに変更した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第1表に示す。また、250mA/cm<sup>2</sup>の電流注入に必要な電圧を測定した。その結果を第2表に示す。

## 比較例1

実施例1において、TBAHAを使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第1表に示す。また、250mA/cm<sup>2</sup>の電流注入に必要な電圧を測定した。その結果を第2表に示す。

## 【0066】比較例2

まず、「Synth. Met」第55巻、第3514ページ(1993年)に従い、全共役系ポリアニリンを製造した。次に、国際公開95/24056号に記載の方法に従って、上記ポリアニリンとショウのうスルホン酸を含む3.5重量%濃度のm-クレゾール溶液を、ITO基板上に、回転数8000rpmにてスピンドルコートして、膜厚

80 nmの正孔注入輸送帯であるポリアニリン層（酸化ドーパントとして、しうるうスルホン酸を含有）を設けた。次いで、この上に、Alを50 nmの膜厚に真空蒸着し、引き続き、マグネシウム・銀合金陰極を200 nmの厚さに蒸着し、有機EL素子を作製した。この素子について、実施例1と同様にして、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第1表に示す。また、250 mA/cm<sup>2</sup>の電流注入に必要な電圧を測定した。その結果を第2表に示す。

## 【0067】比較例3

実施例1において、ジアミン構造を有する重合体の代わりに、ポリビニルカルバゾールを用いた以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第1表に示す。また、250 mA/cm<sup>2</sup>の電流注入に必要な電圧を測定した。その結果を第2表に示す。

## 【0068】

【表1】

第1表

	印加電圧(V)	電界強度(V/cm)	電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	輝度(cd/m <sup>2</sup> )	効率(cd/A)
実施例1	7	1×10 <sup>5</sup>	90	500	0.56
実施例2	7	1×10 <sup>6</sup>	230	1000	0.43
実施例3	7	1×10 <sup>5</sup>	5	90	1.8
比較例1	7	1×10 <sup>5</sup>	<0.1	<1	-
比較例2	7	3.0×10	15	10	0.07
比較例3	7	1×10 <sup>5</sup>	4	52	1.3

## 【0069】

【表2】

第2表

	250 mA/cm <sup>2</sup> の電流注入に必要な電圧(V)
実施例1	9
実施例2	7.1
実施例3	22.5
比較例1	>30*
比較例1	12.3
比較例1	83

(\*V=30 Vにおける注入電流

: 5 mA/cm<sup>2</sup>)

【0070】第1表から明らかに、実施例1～3のものは、比較例1のものに比べて、本発明の効果が極めて大きいことが分かる。すなわち、1×10<sup>5</sup> V/cmと小さい電界強度で、5 mA/cm<sup>2</sup>以上の電流が注入できている。最適実施例2では、100 mA/cm<sup>2</sup>を超える大電流が7 Vの低電圧（電界強度1×10<sup>5</sup> V/cm）で注入できている。従来、酸化ドーパントを含有していない正孔注入輸送帯が用いられていたが、この場合0.1 mA/cm<sup>2</sup>未満の極めて小さな電流注入しか行えていないことが分かる（比較例1）。本発明では、明らかに、正孔注入のエネルギー・バリアが小さくなることが実証できた。また、比較例2のものでは、7 Vの電圧

（電界強度3.0×10<sup>5</sup> V/cm）で、15 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、本発明のもの（実施例1、2）より、電流注入性及び効率が劣っていた。

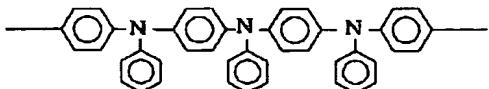
【0071】さらに、比較例3のものは、本発明のものと比較して、同じ電界強度での電流注入量が少なく、また、効率もわずかではあるが劣っていた。これは、ポリビニルカルバゾールが、芳香族環を2個のみ有する正孔輸送単位（カルバゾール）を側鎖にもつ、イオン化エネルギーも5.8 eVと大きいため、酸化されにくく、正孔キャリヤー濃度が低く、また、正孔移動度もπ電子雲の重なりが小さいために低いものと考えられる。一方、第2表から、本発明のものは、極めて低電圧（7～9 V）にて大電流を注入できることが分かる。これに対し、比較例のものは電流注入性が劣っている。比較例1の酸化ドーパントを含有していない素子では、注入障壁のため、高電圧が必要である。また、ポリビニルカルバゾール（比較例3）は、正孔移動度が10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/V・秒以下と低く、かつ正孔濃度も低いため、注入障壁が大きく、抵抗も大きいので、高電圧化すると考えられる。

## 実施例4

実施例1において、正孔輸送単位として、式

## 【0072】

## 【化22】



【0073】で表されるトリアリールアミノリゴマー構造を選んだ以外は、実施例1と同様にして重合体（イオン化エネルギー5.2 eV）を製造したのち、有機EL

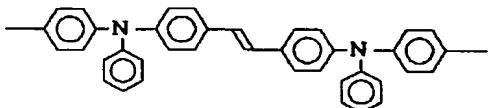
素子を作製した。この素子について、実施例1と同様にして、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第3表に示す。

## 実施例5

実施例1において、正孔輸送単位として、式

【0074】

【化23】



【0077】で表されるアリーレンビニレンオリゴマー構造を選んだ以外は、実施例1と同様にして重合体（イオン化エネルギー-5.6 eV）を製造したのち、有機EL素子を作製した。この素子について、実施例1と同様にして、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を

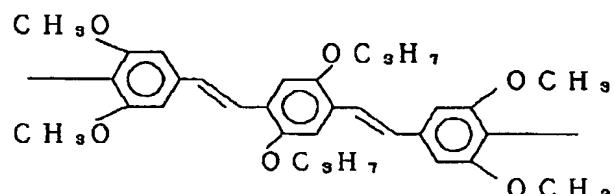
【0075】で表されるスチリルアミン構造を選んだ以外は、実施例1と同様にして重合体（イオン化エネルギー-5.6 eV）を製造したのち、有機EL素子を作製した。この素子について、実施例1と同様にして、電流電圧特性を求めるとともに、輝度及び効率を測定した。その結果を第3表に示す。

## 実施例6

実施例1において、正孔輸送単位として、式

【0076】

【化24】



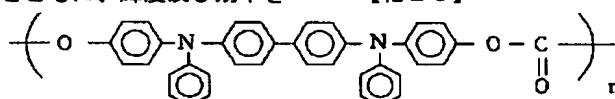
測定した。その結果を第3表に示す。

## 実施例7

下式

【0078】

【化25】



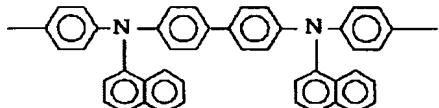
【0079】で表される構造を選んだ以外は、実施例1と同様にして重合体（イオン化エネルギー-5.4 eV）を製造したのち、実施例1と同様に有機EL素子を作成し、さらに実施例1と同様に測定を行った。結果を第3表に示す。

## 実施例8

実施例1において、正孔輸送単位として、下式

【0080】

【化26】



【0081】で表されるジアミン構造を選んだ以外は、実施例1と同様にして重合体（イオン化エネルギー-5.4 eV）を製造したのち、実施例1と同様に有機EL素子を作成し、さらに実施例1と同様に測定を行った。結果を第3表に示す。

【0082】

【表3】

第3表

	印加電圧 (V)	電界強度 (V/cm)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	効率 (cd/A)
実施例4	7	$1 \times 10^6$	120	530	0.44
実施例5	7	$1 \times 10^6$	70	460	0.66
実施例6	7	$1 \times 10^5$	60	320	0.53
実施例7	7	$1 \times 10^5$	100	400	0.40
実施例8	7	$1 \times 10^6$	50	400	0.40

【0083】第3表から明らかなように、本発明の素子

においては、低電圧で高電流を注入しうることが分か

る。

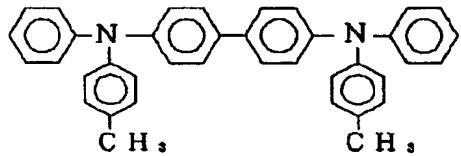
#### 実施例9

実施例1において、Alqを50nmの厚さに蒸着する代わりに、有機正孔輸送層として、下記構造のTPBを50nmの厚さに蒸着したのち、この上にAlqを50nmの厚さに蒸着した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子に、8Vの電圧を印加したところ、 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が注入でき、 $1710\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度と $1.9\text{cd}/\text{A}$ の効率が得られた。本実施例では、効率が実施例1のものより向上している。これは、再結合により生じた励起状態が、正孔注入輸送帯により、消失（無輻射遷位による）されることを、有機正孔輸送層が防いでいるためと考えられる。

<TPB>

【0084】

【化27】



【0085】実施例8

実施例7において、TPBを50nmの厚さに蒸着する

代わりに、無機正孔輸送層としてLiFを5nmの厚さに蒸着した以外は、実施例7と同様にして有機EL素子を作製した。この素子に、8Vの電圧を印加したところ、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が注入でき、 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度と $2.5\text{cd}/\text{A}$ の効率が得られた。本実施例では、効率が実施例1のものより向上している。これは、LiFが透明性であって、バンドキャップが4eV以上であり、消光を防止していると同時に、電子を阻止し、再結合確立を高めたことによると考えられる。

#### 【0086】

【発明の効果】本発明によれば、低電圧化、高輝度化、長寿命化及び無欠陥化を図ることのできる有機EL素子が容易に得られる。本発明の有機EL素子は、例えば情報産業機器のディスプレイなどとして好適に用いられる。

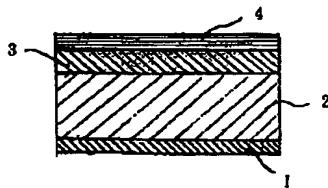
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機EL素子の一例の構成を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1：陽極
- 2：正孔注入輸送帶
- 3：発光帶
- 4：陰極

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**